

[Abstract of JP 63-40444 B2]

\* NOTICES \*

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by Cross Language Inc. So the translation may not reflect the original precisely.
  2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
  3. The drawings and tables are not translated.
- 

TI co polyester(s) with low permeability to oxygen and carbon di oxide - contain bis-(hydroxyethoxy)-benzene as part of diol component.

AB A solid thermoplastic copolyester is obtd. by polymerising:- (A) isophthalic and/or terephthalic acids and/or their 1-4C alkyl esters; with (B) consisting of 1,3-bis(2-hydroxyethoxy)-benzene (I), plus ethylene glycol, and opt. one or more other esterifiable dihydroxy cpd. (II); and opt. (C) bis(4-beta-hydroxyethoxyphenyl) sulphone. (I) comprises 5-90 (pref. 10-80) mole% B plus C 110-300 mole%, and (II) 0-20 (pref. 0-15) mole% of A. C plus (I) and (II) is not more than 90 mole% of A.

The polymers have lower oxygen and carbon dioxide permeabilities than comparable polymers in which (I) is omitted, making them esp. useful in packaging applications in the form of film, sheet and hollow containers.

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報 (B 2)

昭63-40444

⑬ Int. Cl. 4

C 08 G 63/66  
63/68

識別記号

NNG  
NNK  
105

庁内整理番号

6904-4J  
A-6904-4J

⑭ 公告 昭和63年(1988)8月11日

発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 コポリエステルの製造方法

⑯ 特 願 昭58-8837

⑰ 公 開 昭58-167617

⑱ 出 願 昭58(1983)1月24日

⑲ 昭58(1983)10月3日

優先権主張 ⑳ 1982年3月9日㉑ 米国 (U S) ㉒ 356555

㉓ 発 明 者 サントス・ウォン・ゴ アメリカ合衆国オハイオ州トレド・マウス・ドーカス・ロ  
ード30

㉔ 出 願 人 オーエンス イリノイ アメリカ合衆国オハイオ州トレド ワン シーゲイト (香  
インコーポレーテツ 地なし)  
ド

㉕ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

㉖ 審 査 官 柿 崎 良 男

㉗ 参 考 文 献 特開 昭55-7870 (J P, A)

1

① 特許請求の範囲

1 下記の反応体(A), (B)および(C)を重合反応させることを特徴とする、固体の熱可塑性コポリエステルの製造方法。

(A) イソフタル酸、テレフタル酸およびこれらの C<sub>4</sub>~C<sub>6</sub>のアルキルエステル、およびこれらのあらゆる割合の混合物から選ばれる反応体、

(B) 1, 3ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンおよびエチレングリコール、そして任意成分として1種類以上の他のエステル形成性のジヒドロキシ有機炭化水素反応体からなる反応体、および任意成分として

(C) ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホンである反応体、ここに、

(i) 1, 3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンの量は反応体(A)の量の5~90モル%であり、

(ii) 反応体(B)および(C)の合計量は反応体(A)の量の約110~300モル%であり、

(iv) 上記の他のエステル形成性ジヒドロキシ有機炭化水素反応体の量は反応体(A)の量の0~20モル%であり、そして

(v) 反応体(C)と上記の1, 3ビス(2-ヒドロ

キシエトキシ)ベンゼンおよび上記の他のエステル形成性ジヒドロキシ有機炭化水素反応体の合計量は、反応体(A)の90モル%を越えない。

2 1, 3ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンの量が反応体(A)の80モル%以下である、特許請求の範囲第1項に記載のコポリエステルの製造方法。

3 1, 3ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンの量が反応体(A)の10モル%以上である、特許請求の範囲第2項に記載のコポリエステルの製造方法。

4 テレフタル酸またはそのC<sub>4</sub>~C<sub>6</sub>アルキルエステルが選ばれる、特許請求の範囲第1項に記載のコポリエステルの製造方法。

5 ジヒドロキシ有機炭化水素反応体の量が反応体(A)の量の0~15モル%である、特許請求の範囲第1項に記載のコポリエステルの製造方法。

発明の詳細な説明

20 本発明は、共反応体を含まないコポリエステルよりも酸素および二酸化炭素の透過性の低い固体のコポリエステルを製造するために、ジオール反応体の一つとして1, 3ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンを含むテレフタル酸またはイソ

フタル酸またはこれらの両者にもとづくコポリエステルに関する。

テレフタル酸およびエチレングリコール系のポリエステルならびにイソフタル酸およびエチレングリコール系のコポリエステルは、容器ならびにフィルムおよびシート等の包装材料の製造用としてよく知られている。テレフタル酸が該酸反応体として使用される場合、得られる重合体は高度に結晶性であり、多くの用途に高度に望ましい。イソフタル酸を使用する場合、得られる重合体は結晶性を少しは示すとしても結晶性に乏しく、そしてまたテレフタル酸を使用する場合よりもガラス転移温度が若干低い。また、イソフタル酸は現状ではより高価である。

多くの包装の用途に対する他の重要な特性は、二酸化炭素および酸素等のガスに対する低い透過性である。両者の重合体はこの点において多くの包装用途に満足である。しかし、非常に低度の透過性が必要とされる用途に対して、特に該用途が結晶性重合体が必要としない場合、エチレングリコールと重合させるとテレフタル酸よりもイソフタル酸の方が非常に透過性が小さいのでイソフタル酸が選定され得る。もちろん、これらの二つの酸のどの割合の混合物を使用してコポリエステルを製造することができ、そしてこのようなコポリエステルは中間の特性を有する。上記の重合体のいずれの場合も、適当な改質によつて二酸化炭素および酸素の透過性を低下させることが望ましい場合が多い。

このようなポリエステルの酸素および二酸化炭素の透過性を、該ジオールの一部分を1, 3ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンと入れ換えることによつて、低下させることが見出された。

従つて、本発明の一態様に従つて、下記の反応体(A)、(B)および(C)の重合反応生成物から本質的になる固体の熱可塑性コポリエステルが提供される。

(A) イソフタル酸、テレフタル酸およびこれらのC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキルエステル、およびこれらのあらゆる割合の混合物から選ばれる反応体、

(B) 1, 3ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンおよびエチレングリコール、そして任意成分として1種類以上の他のエステル形成性のジヒドロキシ有機炭化水素反応体からなる反応

体、および任意成分として

(C) ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホンである反応体、ここに、

(1) 該1, 3ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンの量は該反応体(A)の量の5~90モル%そして通常は10モル%以上80モル%以下であり、

(2) 該反応体(B)および(C)の合計量は該反応体(A)の量の約110~300モル%であり、

(3) 上記の他のエステル形成性ジヒドロキシ有機炭化水素反応体の量は該反応体(A)の量の0~20モル%そして通常は0~15モル%であり、そして

(4) 該反応体(C)と上記の1, 3ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンおよび上記の他のエステル形成性ジヒドロキシ有機炭化水素反応体の合計量は、該反応体(A)の90モル%を超えない。

上記のコポリエステルにおいて、特定の用途または使用のために製品のガラス転移温度を上昇させる必要がある場合、任意成分の反応体であるビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホンが使用される。

5モル%未満の1, 3ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンを用いる場合、透過性におよぼす効果は望ましい程有意ではない。90モル%を超える量を使用すると、反応すなわち重合の速度が低下して望ましくない。

耐折強さを増大させるために使用されるヘイドロキノン誘導体は本発明のコポリエステルのガス透過性又はT<sub>g</sub>に有意な影響を及ぼさないことに注目することが、重要である。

本明細書において反応体がある反応体から「本質的に成る」と記載されている場合、積極的に述べられた反応体は不可欠であることを意味するが、通常他の成分、例えば着色剤、不活性充填剤、重合触媒、溶融体強度を改良するための架橋剤(米国特許第4188357号、1980年2月12日発行、および米国特許第4307060号、1981年12月22日発行、を参照のこと。ここでは、0.1~0.7モルパーセントの無水トリメリツト酸、トリメシン酸、又はトリオールであるRC(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>(Rはメチル又はエチル基である)が溶融体強度を増大させるために添加されている)等を含有できることを意味

する。このような他の成分は、本明細書に記載される本発明の生成物或いは本発明の方法の基本的且つ新規な特性に影響を及ぼさない限り、含有させることができる。

本発明のコポリエステルは、固有粘度が少なくとも0.4 dl/g、通常少なくとも0.5 dl/gそして殆んど商業上の適用においては少なくとも0.7 dl/gである固体コポリエステルである。本明細書にて言及する固有粘度とは、フェノール3重量部と1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン2重量部との混合物100 ml中に溶解したポリマー0.25グラムの溶液を使用して、25℃にて測定した粘度である。

下記の例および特許請求の範囲の記載において、酸素および二酸化炭素の透過性は、実質的に無配向のプレス成形フィルムを用いてなされた測定に関する。

ガラス転移温度T<sub>g</sub>は、パーキン-エルマー(Perkin-Elmer)差動走査熱量計、DSC-2型を使用して、米国特許第3822322号、1974年7月2日発行、に記載された方法と同様にして、加熱速度10℃/分にて測定した。

以下、本発明の実施例を説明する。

#### 例 1

攪拌器、チツ素ガス導入口およびコンデンサーを設備した1リットルのステンレス鋼製反応器に、下記の成分を加えた。

233 gのテレフタル酸ジメチル

167.8 gのエチレングリコール

59.4 gの1, 3ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン

0.0660 gのチタニルアセチルアセトネート

0.0874 gのSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

0.0303 gの次亜リン酸マンガン1水和物

0.0114 gのエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム

0.4325 gの1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタン

反応混合物をチツ素雰囲気下で200℃にて1時間20分加熱した。この間、メタノールを連続的に留去した。次に0.4128 gのトリス(ノニルフェニル)ホスファイトを該反応器中の混合物に加えた。反応温度を250℃に上昇させ、そしてチツ素雰囲気下に1時間維持した。次にチツ素ガスを

止め、そして0.4 mm Hg未満の減圧を適用した。反応を275℃にて0.4 mm Hg未満にて2時間50分続けた。コポリマーは0.86 dl/gの固有粘度を有する。ガラス転移温度は72℃であつた。O<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>のガス透過度は、それぞれ2.3×10<sup>-8</sup>および14.1×10<sup>-8</sup> cc・cm/100・cm<sup>2</sup>・day・atm(5.9および35.8 cc・mil/100・in<sup>2</sup>・day・atm)であつた。

#### 例 2

ポリ(エチレンテレフタレート)を次のようにして製造した。

チツ素ガス導入口、攪拌器およびコンデンサーを設備した500 ml三口丸底フラスコに、下記の化合物を入れた。

46.5 gのテレフタル酸ジメチル

35.4 gのエチレングリコール

0.0263 gの酢酸亜鉛2水和物

0.01398 gの三酸化アンチモン

該フラスコの内容物をチツ素雰囲気下にて220℃にて3時間加熱した。この間、メタノールを留去した。次に反応温度を280℃に上昇させ、チツ素流を止めそして減圧を徐々に0.5 mm Hg未満まで適用した。過剰のエチレングリコールを連続的に留去した。4時間後、反応を停止させた。固有粘度は0.83、ガラス転移温度は72℃、酸素透過度は3.3×10<sup>-8</sup> cc・cm/100・cm<sup>2</sup>・day・atm(8.5 cc・mil/100・in<sup>2</sup>・day・atm)、そして二酸化炭素透過度は21.8×10<sup>-8</sup> cc・cm/100・cm<sup>2</sup>・day・atm(55.3 cc・mil/100・in<sup>2</sup>・day・atm)であつた。

#### 例 3

攪拌器、チツ素ガス導入口およびコンデンサーを設備した1リットルのステンレス鋼製反応器に、下記の成分を加えた。

233 gのテレフタル酸ジメチル

134.1 gのエチレングリコール

166.3 gの1, 3ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン

0.4325 gの1, 1, 1-トリス(ヒドロキシメチル)エタン

0.0114 gのチタニルアセチルアセトネート

0.0874 gのSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

0.0660 gのエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム

0.0303 gの次亜リン酸マンガン1水和物

反応混合物をチツ素雰囲気下で200℃にて1時間加熱した。この間、メタノールを連続的に留去した。次に0.4128gのトリス（ノニルフェニル）ホスファイトを該反応器中の混合物に加えた。反応温度を250℃に上昇させ、そしてチツ素雰囲気下に55分間維持した。次にチツ素ガス流を止め、そして0.4mmHg未満の減圧を適用した。反応を270℃にて0.4mmHg未満にて5時間30分続けた。コポリマーは0.65dl/gの固有粘度を有していた。ガラス転移温度は64℃であつた。O<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>のガス透過度はそれぞれ $1.5 \times 10^{-9}$ および $8.8 \times 10^{-9}$  cc・cm/100・cm<sup>2</sup>・day・atm(3.8および22.4 cc・mil/100in<sup>2</sup>・day・atm)であつた。

## 例 4

攪拌器、チツ素ガス導入口およびコンデンサーを設備した1リットルのステンレス鋼製反応器に、下記の成分を加えた。

332.3gのイソフタル酸  
182.2gのエチレングリコール  
19.8gの1, 3ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン  
0.1100gのチタニルアセチルアセトネート  
0.1458gのSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
0.0190gのエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム  
0.7209gの1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタン

反応混合物をチツ素雰囲気下で220℃にて1時間そして次に、240℃にて40分間加熱した。この間、水を連続的に留去した。次に0.688gのトリス（ノニルフェニル）ホスファイトを該反応器中の混合物に加えた。反応温度を250℃に上昇させ、そしてチツ素雰囲気下に50分間維持した。次にチツ素ガス流を止め、そして0.4mmHg未満の減圧を適用した。反応を270℃にて0.4mmHg未満にて3時間55分続けた。コポリマーは0.83dl/gの固有粘度を有していた。ガラス転移温度は81℃であつた。O<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>のガス透過度はそれぞれ $0.6 \times 10^{-9}$ および $2.8 \times 10^{-9}$  cc・cm/100・cm<sup>2</sup>・day・atm(1.6および7.1 cc・mil/100・in<sup>2</sup>・day・atm)であつた。

## 例 5

攪拌器、チツ素ガス導入口およびコンデンサーを設備した1リットルのステンレス鋼製反応器

に、下記の成分を加えた。

332.2gのイソフタル酸  
180gのエチレングリコール  
59.4gの1, 3ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン  
0.7209gの1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタン  
0.1100gのチタニルアセチルアセトネート  
0.1458gのSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
0.019gのエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム

反応混合物をチツ素雰囲気下で220℃にて1時間そして240℃にて30分間加熱した。この間、水を連続的に留去した。次に0.688gのトリス（ノニルフェニル）ホスファイトを該反応器中の混合物に加えた。反応温度を250℃に上昇させ、そしてチツ素雰囲気下に40分間維持した。次にチツ素ガス流を止め、そして0.4mmHg未満の減圧を適用した。反応を270℃にて0.4mmHg未満にて4時間30分続けた。コポリマーは0.82dl/gの固有粘度を有していた。ガラス転移温度は60℃であつた。O<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>のガス透過度はそれぞれ $0.6 \times 10^{-9}$ および $2.6 \times 10^{-9}$  cc・cm/100・cm<sup>2</sup>・day・atm(1.6および6.6 cc・mil/100・in<sup>2</sup>・day・atm)であつた。

## 例 6

攪拌器、チツ素ガス導入口およびコンデンサーを設備した1リットルのステンレス鋼製反応器に下記の成分を加えた。

139.5gのイソフタル酸  
59.8gのテフタル酸  
107.9gのエチレングリコール  
35.6gの1, 3ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン  
0.4325gの1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタン  
0.0660gのチタニルアセチルアセトネート  
0.0874gのSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
0.0114gのエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム

0.0303gの次亜リン酸マンガン1水和物

反応混合物をチツ素雰囲気下で220℃にて1時間そして240℃にて25分間加熱した。この間、水を連続的に留去した。次に0.1882gのトリス（ノ

ニルフェニル) ホスファイトを該反応器中の混合物に加えた。反応温度を250℃に上昇させ、そしてチツ素雰囲気下に35分間維持した。次にチツ素ガス流を止め、そして0.4mmHg未満の減圧を適用した。反応を275℃にて0.4mmHg未満にて4時間5分続けた。コポリマーは0.89dl/gの固有粘度を有する。ガラス転移温度は63℃であつた。 $O_2$ および $CO_2$ のガス透過度はそれぞれ $0.5 \times 10^{-8}$ および $3.8 \times 10^{-8} \text{ cc} \cdot \text{cm} / 100 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  (2.0および $0.7 \text{ cc} \cdot \text{mil} / 100 \cdot \text{in}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ) であつた。

## 例 7

攪拌器、チツ素ガス導入口およびコンデンサーを設備した1リットルのステンレス鋼製反応器に、下記の成分を加えた。

139.5gのイソフタル酸  
59.8gのテレフタル酸  
100.4gのエチレングリコール  
35.6gの1, 3ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン  
40.6gのビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン  
0.4325gの1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタン  
0.0680gのチタニルアセチルアセトネート  
0.0874gの $Sb_2O_3$   
0.0303gの次亜リン酸マンガニ水和物  
0.0114gのエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム

反応混合物をチツ素雰囲気下で200℃にて20分そして次に240℃にて50分間加熱した。この間、水を連続的に留去した。次に0.4128gのトリス(ニルフェニル)ホスファイトを該反応器中の混合物に加えた。反応温度を250℃に上昇させ、そしてチツ素雰囲気下に25分間維持した。次にチツ素ガス流を止め、そして0.4mmHg未満の減圧を適用した。反応を270℃にて0.4mmHg未満にて4時間続けた。コポリマーは0.77dl/gの固有粘度を有していた。ガラス転移温度は72℃であつた。 $O_2$ および $CO_2$ のガス透過度はそれぞれ $1.0 \times 10^{-8}$ および $5.1 \times 10^{-8} \text{ cc} \cdot \text{cm} / 100 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  (2.5および $12.9 \text{ cc} \cdot \text{mil} / 100 \cdot \text{in}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ) であつた。

## 例 8

攪拌器、チツ素ガス導入口およびコンデンサーを設備した1リットルのステンレス鋼製反応器に、下記の成分を加えた。

139.5gのイソフタル酸  
59.8gのテレフタル酸  
100.4gのエチレングリコール  
35.6gの1, 3ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン  
17.3gの1, 4トランスシクロヘキサジメチロール  
0.0680gのチタニルアセチルアセトネート  
0.0874gの $Sb_2O_3$   
0.0114gのエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム  
0.0303gの次亜リン酸マンガニ水和物  
0.4325gの1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタン

反応混合物をチツ素雰囲気下で200℃にて1時間そして240℃にて1時間加熱した。この間、水を連続的に留去した。次に0.4128gのトリス(ニルフェニル)ホスファイトを該反応器中の混合物に加えた。反応温度を250℃に上昇させ、そしてチツ素雰囲気下に30分間維持した。次にチツ素ガス流を止め、そして0.4mmHg未満の減圧を適用した。反応を270℃にて0.4mmHg未満にて4時間続けた。コポリマーは0.81dl/gの固有粘度を有していた。ガラス転移温度は63℃であつた。 $O_2$ および $CO_2$ のガス透過度はそれぞれ $1.3 \times 10^{-8}$ および $6.0 \times 10^{-8} \text{ cc} \cdot \text{cm} / 100 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  (3.3および $15.3 \text{ cc} \cdot \text{mil} / 100 \cdot \text{in}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ) であつた。

## 例 9

攪拌器、チツ素ガス導入口およびコンデンサーを設備した1リットルのステンレス鋼製反応器に、下記の成分を加えた。

139.5gのイソフタル酸  
59.8gのテレフタル酸  
78.2gのエチレングリコール  
35.6gの1, 3ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン  
12.5gのネオペンチルグリコール  
0.4325gの1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタン  
0.0680gのチタニルアセチルアセトネート

11

0.0874gの $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 

0.0114gのエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム

0.0903gの次亜リン酸マンガ 1 水和物

反応混合物を2.46kg/cd (35psi) のチツ素雰囲気下に240°Cで1時間加熱し、そして圧力を大気圧に低下させた。この間、水を連続的に留去した。

次に0.4128gのトリス (ノニルフエニル) ホスファイトを該反応器中の混合物に加えた。反応温度を250°Cに上昇させ、そしてチツ素雰囲気下に20分間維持した。次にチツ素ガス流を止め、そして0.4mmHg未満の減圧を適用した。反応を270°Cにて0.4mmHg未満にて4時間続けた。コポリマーは0.90dl/gの固有粘度を有していた。ガラス転移温度は65°Cであつた。 $\text{O}_2$ および $\text{CO}_2$ のガス透過度はそれぞれ $1.2 \times 10^{-8}$ および $4.0 \times 10^{-8} \text{ cc} \cdot \text{cm} / 100 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  (3.0 および 10.2  $\text{cc} \cdot \text{mil} / 100 \cdot \text{in}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ) であつた。

例 10

攪拌器、チツ素ガス導入口およびコンデンサーを設備した1リットルのステンレス鋼製反応器に、下記の成分を加えた。

179.4gのイソフタル酸

19.9gのテレフタル酸

78.2gのエチレングリコール

35.6gの1, 3ビス (2-ヒドロキシエトキシ) ベンゼン

17.8gのジエチレングリコール

0.0660gのチタニルアセチルアセトネート

0.0874gの $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 

0.4325gの1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタン

0.0114gのエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム

0.0903gの次亜リン酸マンガ 1 水和物

反応混合物を2.46kg/cd (35psi) のチツ素雰囲気下に240°Cで1時間加熱し、そして次に圧力を大気圧に低下させた。この間、水を連続的に留去した。次に0.4128gのトリス (ノニルフエニル) ホスファイトを該反応器中の混合物に加えた。反応温度を250°Cに上昇させ、そしてチツ素雰囲気下に20分間維持した。次にチツ素ガス流を止め、そして0.4mmHg未満の減圧を適用した。反

12

応を270°Cにて0.4mmHg未満にて5時間続けた。コポリマーは0.84dl/gの固有粘度を有していた。ガラス転移温度は58°Cであつた。 $\text{O}_2$ および $\text{CO}_2$ のガス透過度はそれぞれ $0.9 \times 10^{-8}$ および $4.5 \times 10^{-8} \text{ cc} \cdot \text{cm} / 100 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  (2, 3 および 11.3  $\text{cc} \cdot \text{mil} / 100 \cdot \text{in}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ) であつた。

例 11

攪拌器、チツ素ガス導入口およびコンデンサーを設備した1リットルのステンレス鋼製反応器に、下記の成分を加えた。

199.3gのイソフタル酸

89.4gのエチレングリコール

213.8gの1, 3ビス (2-ヒドロキシエトキシ) ベンゼン

0.4325gの1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタン

0.0660gのチタニルアセチルアセトネート

0.0874g $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 

20 0.0114gのエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム

0.0903gの次亜リン酸マンガ 1 水和物

反応混合物をチツ素雰囲気下で200°Cにて30分間そして次に240°Cにて1時間加熱した。この間、水を連続的に留去した。次に0.4128gのトリス (ノニルフエニル) ホスファイトを該反応器中の混合物に加えた。反応温度を250°Cに上昇させ、そしてチツ素雰囲気下に40分間維持した。次にチツ素ガス流を止め、そして0.4mmHg未満の減圧を適用した。反応を275°Cにて0.4mmHg未満にて5時間30分続けた。コポリマーは0.45dl/gの固有粘度を有していた。

理解されたように、本発明の固体コポリエステルは、それらの特性の組合せによつて、中空容器および包装に有用なフィルムおよびシートの製造のような包装の用途に特に有用と思われる。従つて、本発明の別の態様は、そのようなコポリエステルから製造されたそのような製品を意図するものである。そのような容器は、吹込成形または射出成形、或いはその他の公知の方法によつて製造し得る。

当業者に明らかなように、前記の開示および検討のもとに、本発明に開示された思想および範囲にて、本発明を種々に変更することが可能であ

る。

本明細書および特許請求の範囲において、「エステル形成性ジヒドロキシ有機炭化水素反応体」とは、2個の炭素原子に結合された2個の水素がヒドロキシル基にて置換されている単純な炭化水素、ならびに同様にヒドロキシル化されたオキシ

炭化水素、すなわち炭素原子が—O—結合によって連結されているエーテル類を意味する。例えば、例10のジエチレングリコールはこの定義に含まれる。C、HおよびO以外の原子を含有する化合物は、もちろんこの定義から除外される。